

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 mars 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/24763 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 4/26,
4/80, 10/00, C07F 15/04, 15/00

(74) Mandataires : CABINET HIRSCH etc.; 34, rue de Bas-
sano, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02881

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(22) Date de dépôt international :
17 septembre 2001 (17.09.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/11950 19 septembre 2000 (19.09.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, La Défense 10,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CLAVIERIE, Jérôme [FR/FR]; 11, place Croix-Pa-
quet, F-69001 Lyon (FR). SOULA, Rémi [FR/FR]; 6,
place Sathonay, F-69001 Lyon (FR). SPITZ, Roger
[FR/FR]; 30, rue Jean Broquin, F-69006 Lyon (FR).

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

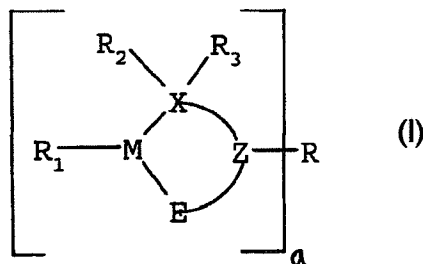
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: OLEFIN POLYMERISATION CATALYST

(54) Titre : CATALYSEUR POUR LA POLYMERISATION DES OLEFINES



(57) Abstract: The invention concerns a catalyst for olefin polymerisation, of formula (I) wherein: E is an oxygen or sulphur atom; X is a phosphorus, arsenic or antimony atom; M is a nickel, palladium or platinum atom comprising a non-attributed valency; a is 1 or 2; R₁, R₂, R₃, identical or different can be selected among hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl radicals, the hydroxyl radical, the alkoxide radicals (with 1 to 20 carbon atoms), the groups -C(O)OR', -SO₃Y; and Z represents a hydrocarbon radical comprising 2 to 3 carbon atoms; R represents a hydrocarbon radical of valency a, provided that at least one of the radicals Z or R bears at least an electroattractive substituent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur pour la polymérisation des oléfines répondant à la formule (I) dans laquelle: E est un atome d'oxygène ou de soufre; X est un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine; M est un atome de nickel, de palladium ou de platine comportant une valence non attribuée; a vaut 1 ou 2; R₁, R₂, R₃, identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone), les groupements -C(O)OR', -SO₃Y; et Z représente un radical hydrocarboné comportant de 2 à 3 atomes de carbone; R représente un radical hydrocarboné de valence a; à condition que l'un au moins des radicaux Z et R porte au moins un substituant électro-attracteur.

WO 02/24763 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

CATALYSATEUR POUR LA POLYMERISATION DES OLEFINES

La présente invention concerne la polymérisation des
5 oléfines un catalyseur pour la polymérisation des oléfi-
nes, un procédé pour la préparation d'un tel catalyseur,
ainsi qu'un procédé de polymérisation des oléfines.

Les polymères de l'éthylène et autres oléfines ont
un attrait commercial important. Les applications de ces
10 polymères sont extrêmement nombreuses, allant des
produits de bas poids moléculaires pour les lubrifiants
et les graisses, aux produits de plus hauts poids molé-
culaires pour la fabrication de fibres, de films, d'objets
moulés, d'élastomères, etc. Dans la plupart des cas, les
15 polymères sont obtenus par polymérisation catalytique des
oléfinés au moyen d'un composé à base d'un métal de
transition. La nature de ce composé a une très forte
influence sur les propriétés du polymère, son coût, sa
pureté. Etant donné l'importance des polyoléfinés, il y a
20 un besoin permanent d'améliorer les systèmes catalytiques
et d'en proposer de nouveaux.

Il existe une variété de catalyseurs homogènes ou
hétérogènes de polymérisation ou de copolymérisation de
l'éthylène. Parmi les familles les plus connues, on peut
25 citer par exemple les catalyseurs de type "Ziegler"
faisant intervenir des complexes organométalliques des
métaux des groupes III et IV ou les catalyseurs de type
"Philipps" faisant intervenir des complexes du chrome.
Mais il existe également des catalyseurs à base de nickel
30 utilisés en particulier depuis de nombreuses années pour
la production d' α -oléfinés. Certains systèmes possèdent
en plus une certaine tolérance envers les milieux polai-
res.

Parmi les nombreux systèmes catalytiques exposés
35 dans la littérature, il a été décrit par exemple l'asso-
ciation entre un complexe de nickel, tel que le
bis-1,5-cyclooctadiène, avec des dérivés de l'acide
benzoïque comme l'acide 2-mercaptobenzoïque ou l'acide

3,5-diaminobenzoïque (US-A-3 637 636) ou avec des ligands organophosphorés tertiaires chélatants (US-A-3 635 937, US-A-3 647 914) ou encore avec les acides glycoliques, thioglycoliques ou thiolactiques (US-A-3 661 803). Dans US-A-3 686 159 est décrite l'utilisation d'un complexe de nickel au degré zéro, comme de nouveau le bis-1,5-cyclooctadiène, avec un ligand ylure phosphoré. Les inventions ci-dessus ont en commun la formation *in situ* dans le milieu de polymérisation de l'espèce active.

10 D'autres méthodes, comme dans le brevet américain US-A-4 716 205 ou le brevet bulgare BG 60319, revendiquent des systèmes catalytiques du nickel qui peuvent être isolés, mais il est nécessaire d'introduire dans le milieu de polymérisation un composé accepteur capable
15 d'extraire un des ligands du complexe du nickel pour le rendre actif. La technique *in situ* ne permet pas d'isoler le système catalytique de manière à identifier précisément sa structure mais la démarche a le mérite d'être simple et elle limite les manipulations des catalyseurs,
20 qui est source de pollution.

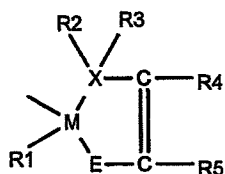
Les brevets américains n° 4 293 727, 4 301 318 et 4 529 554 se rapportent à des procédés d'oligomérisation de l'éthylène comprenant la mise en contact de l'éthylène avec des ylures du nickel comportant des substituants
25 sulfonés. Ces ylures ont notamment pour inconvénient d'être difficiles à synthétiser.

Le brevet américain n° 4 716 205 a trait à la polymérisation de l'éthylène en présence de certains catalyseurs contenant du nickel.

30 Dans l'article intitulé « Ethylene Homopolymerization with P,O-Chelated Nickel Catalysts » de U. KLABUNDE, et al., Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, Vol. 25, 1989-2003 (1987), ainsi que dans l'article « Nickel catalysis for ethylene homo- and co-
35 polymerization », de U. KLABUNDE et S.D. ITTEL, Journal of Molecular Catalysis, 41 (1987) 123-134 sont décrits des catalyseurs à base de phosphore et de nickel.

L'article intitulé « Coordination polymerization of ethylene in water by Pd(II) and Ni(II) catalysts » de A. HELD, F. M. BAUERS and S. MECKING, Chem. Comm., 2000, 301-302 fait état de la polymérisation de l'éthylène dans l'eau au moyen de complexes azotés du palladium (II) et de complexes sulfonés du nickel (II).

La demande de brevet français publiée sous le numéro 2 784 110 concerne un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins un enchaînement E — M — X dans lequel E représente un atome d'oxygène ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, dans un milieu comprenant une phase liquide continue laquelle comprend plus de 30 % en poids d'eau. Comme exemple de catalyseur est citée dans ce document la structure représentée par la formule (1)



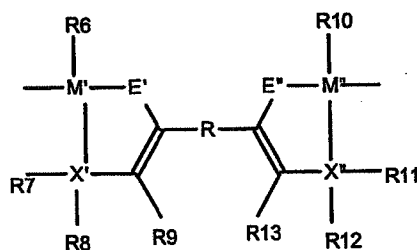
(1)

20

dans laquelle les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 , pouvant être identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, les halogènes, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, $-\text{SO}_3\text{Y}$ dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH_4^+ , NR''_4^+ dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone.

30

Est également citée comme catalyseur dans ce document la structure représentée par la formule



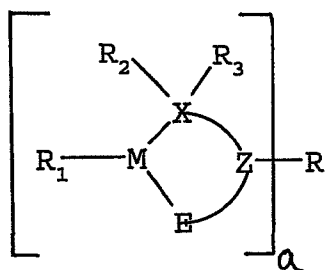
(2)

dans laquelle les radicaux R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} et R^{13} , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis dans la même liste de radicaux que R^1 à R^5 ci-dessus, $E'-M'-X'$ et $E''-M''-X''$ étant deux enchaînements de type $E-M-X$ et peuvent être identiques ou différents, R étant un radical hydrocarboné bivalent. L'invention a pour but de proposer un nouveau catalyseur

pour la polymérisation des oléfines, ayant une activité et une productivité améliorées, même en présence d'un milieu polaire, les milieux polaires réduisant généralement considérablement l'activité des catalyseurs.

L'invention se propose aussi de fournir un catalyseur qui puisse être préparé *in situ*.

Ce catalyseur répond à la formule suivante :



dans laquelle :

E est un atome d'oxygène ou de soufre ;

X est un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;

M est un atome de nickel, de palladium ou de platine comportant une valence non attribuée ;

a vaut 1 ou 2 ;

R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alky-

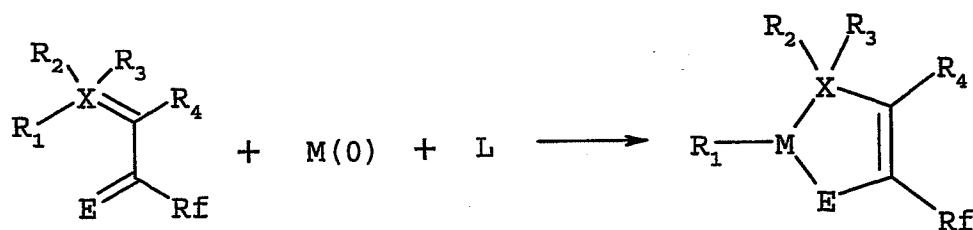
les, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone), $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, $-\text{SO}_3\text{Y}$ dans lequel Y est choisi parmi Li , Na , K , NH_4^+ , NR''_4^+ dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ; et

Z représente un radical hydrocarboné comportant de 2 à 3 atomes de carbone ;

R représente un radical hydrocarboné de valence a ; à condition que l'un au moins des radicaux Z et R portent au moins un substituant électro-attracteur.

Un tel catalyseur permet donc d'obtenir une polyoléfine comme le polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène, de haute masse moléculaire, avec une très forte activité même en présence d'un milieu polaire.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation du catalyseur selon l'invention, comprenant la réaction suivante, où L est un ligand:



où E , X , M , Rf et R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 , ont les significations données ci-dessus.

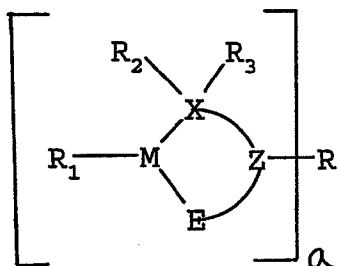
Un autre objet de la présente invention est un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine, compre-

nant la mise en contact de la ou desdites oléfine(s) avec un catalyseur selon l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE L'INVENTION

5 Catalyseur selon l'invention

Le catalyseur selon l'invention répond à la formule suivante :



10 dans laquelle :

E est un atome d'oxygène ou de soufre ;

X est un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;

M est un atome de nickel, de palladium ou de platine comportant une valence non attribuée ;

15 a vaut 1 ou 2 ;

R₁, R₂, R₃, identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone), —C(O)OR' dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, —SO₃Y dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH₄[⊕], NR''₄[⊕] dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ; et

25 Z représente un radical hydrocarboné comportant de 2 à 3 atomes de carbone ;

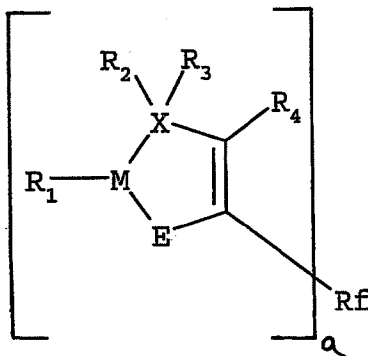
R représente un radical hydrocarboné de valence a ; à condition que l'un au moins des radicaux Z et

R portent au moins un substituant électro-attracteur.

Avantageusement Z comporte 2 atomes de carbone et R est choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone,

Z est de préférence insaturé.

De préférence, le catalyseur répond à la formule suivante :



dans laquelle :

E, X, M, a, R₁, R₂ et R₃ ont les mêmes définitions que ci-dessus ;

R_f représente un radical hydrocarboné de valence a et portant ledit ou lesdits substituant(s) électro-attracteur(s); et

R₄, tout comme R₁, R₂ et R₃, peut être choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone), —C(O)OR' dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, —SO₃Y dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH₄[⊕], NR''₄[⊕] dans lequel R'' représente un radical

hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone.

La Demanderesse a constaté avec surprise que le substituant Rf permet au catalyseur selon l'invention d'être nettement plus actif que les systèmes catalytiques de l'art antérieur.

Le radical hydrocarboné Rf peut être un radical choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant généralement de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

Le substituant électro-attracteur porté par Rf peut être choisi parmi les halogènes et les groupements -CN, NO₂, NH³⁺, C=Cr, CH=CR''₂, COR''', SO₂R''', NR''₃⁺, SR''₂⁺, SO₂Ar, R''' représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 20, et de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et Ar représentant un groupement aryle, de préférence, un groupement phényle.

De préférence, le substituant électro-attracteur est choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome, l'iode et le groupement nitro.

Plus préférentiellement encore, le substituant électro-attracteur est un atome de fluor. Avantageusement, le radical Rf est perfluoré.

Les radicaux R₁, R₂, R₃, R₄, identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, les halogènes, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20, de préférence 1 à 10 atomes de carbone), -C(O)OR' dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15, de préférence 1 à 6 atomes de carbone, -SO₃Y dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH₄⁺, NR''₄⁺ dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone.

Avantageusement, les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , sont choisis parmi les groupes aryle, en particulier phényle. Avantageusement, le radical R_4 , est un groupe $-C(O)OR'$ dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant
 5 comprendre de 1 à 6 atomes de carbone.

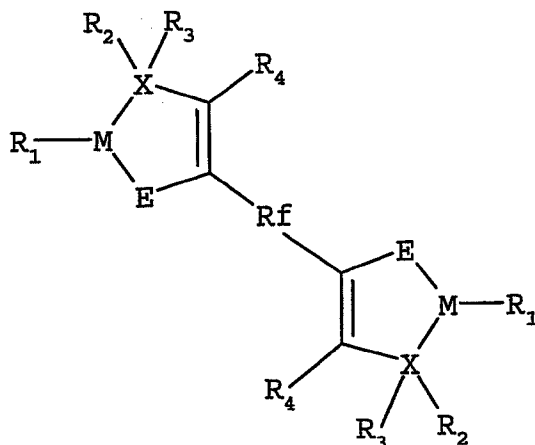
Selon un mode de réalisation de l'invention l'un au moins des radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , peut éventuellement être un radical tel que le radical R_f défini ci-dessus.

De préférence, M est un atome de nickel.

10 De préférence E est un atome d'oxygène.

De préférence X est un atome de phosphore.

Les catalyseurs peuvent se présentant sous la forme de complexes bimétalliques. On peut citer en particuliers ceux dans lesquels a vaut 2 et R_4 est le groupement $-COOR$, R étant un alkyle ayant de 1 à 7 atomes de carbone.
 15 De tels catalyseurs ont pour formule :



Les catalyseurs qui se sont révélés être les plus
 20 intéressants sont ceux pour lesquels a vaut 1, les groupements R_1 , R_2 et R_3 sont un groupement phényle, R_4 est le groupement $-COOR'$, avec R' qui est un alkyl ayant 1 à 7 atomes de carbone ou un radical aryle; X est un atome de phosphore, E est un atome d'oxygène, et R_f est
 25 un radical alkyl ou aryle fluoré.

Avantageusement:

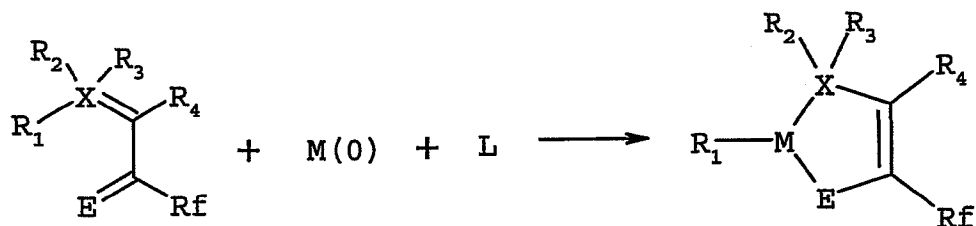
R' est un groupement éthyle, ter-butyle ou benzyle, Rf est alors un pentafluorophényle ; ou

R' est un groupement éthyle et Rf est un groupement trifluorométhyle ; ou

5 R' est un groupement éthyle et Rf est un groupement heptafluoropropyle.

Préparation du catalyseur selon l'invention

Le catalyseur selon l'invention peut être préparé selon un procédé comprenant une étape dans laquelle on
10 fait réagir un composé répondant à la formule suivante (constituant A), avec un dérivé du métal M tel que défini ci-dessus (à l'état 0), représenté M(0), (constituant B), de façon à obtenir le catalyseur. Lorsque le métal M est
15 du NiCOD (en fait Ni(COD)₂), le terme COD représentant le cis,cis-1,5-cyclooctadiène. Le schéma est alors le suivant:



20 L est un ligand généralement choisi parmi les phosphines de formule PR¹⁴ R¹⁵ R¹⁶ dans laquelle R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, pouvant être identiques ou différents, peuvent représenter des radicaux alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, ou parmi les oxydes de phosphine, les éthers,
25 esters, nitriles, cétones, amines, la pyridine, les pyridines substituées, les alcools.

Selon une variante, le ligand L est une oléfine.

Il est possible de préparer le catalyseur selon l'invention selon deux principales voies.

30

La première voie implique une séparation de l'espèce catalytique avant la mise en œuvre de la polymérisation.

Cette approche est décrite dans le document US 4 716 205. L'espèce catalytique peut être isolée soit complexée avec une base de Lewis (ligand L= phosphine de formule $PR^{14}R^{15}R^{16}$ telle que définie ci-dessus ou pyridine) soit sous forme de dimère.

Si le ligand est fortement coordonné sur le métal (PPh₃), il est souhaitable pour polymériser d'utiliser une "éponge à phosphine" afin d'éviter toute compétition éventuelle entre le ligand et le monomère. Si le ligand est plus faiblement coordonné (Pyridine ou dimère), cette "éponge à phosphine" n'est pas préférée. Ce terme de "éponge à phosphine" recouvre les "scavengers" correspondant dans la langue anglaise.

La seconde voie utilise la préparation *in situ* du catalyseur.

L'espèce catalytique est formée "in situ" en introduisant dans le réacteur l'ylure, le complexe de Ni(0) en présence d'une oléfine.

20 Procédé de polymérisation selon l'invention

Le catalyseur selon l'invention est destiné à être utilisé pour la polymérisation d'au moins une oléfine.

De préférence, la ou les oléfine(s) est(sont) non-cyclique(s).

On polymérise en particulier l'éthylène ou le propylène.

Le milieu de polymérisation peut comprendre une phase aqueuse liquide.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre dans un milieu comprenant plus de 30% en eau.

Selon une première variante, on prépare le catalyseur puis on procède à une (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 25 et 250°C, et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars, de préférence de 1 à 100 bars. Des variantes de ce mode de réalisation (solvant, température, additifs, etc.) sont données dans la description

suivante, donnée en regard du second mode de réalisation préféré de l'invention.

Selon ce second mode de réalisation, le procédé comprend:

- 5 - dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le milieu réactionnel ; et
- 10 - dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 25 et 250°C, et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars, de préférence de 1 à 100
- 15 bars.

Le solvant inerte dans lequel se trouvent les constituants (A) et (B) pour la première étape est un solvant compatible avec les opérations à mener. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer tous ceux

20 compatibles avec la polymérisation des oléfines par une catalyse organométallique, en particulier les hydrocarbures aliphatiques saturés, alicycliques saturés, aromatiques, comme l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le

25 cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le benzène, le toluène, l'orthoxyène, le paraxylène et tout mélange des composés ci-dessus.

Les solvants inertes de chacun des constituants (A) et (B) peuvent être identiques ou différents.

- 30 Le milieu réactionnel du procédé selon l'invention peut être constitué par un milieu organique, ou bien il peut comprendre une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus de 30% en poids d'eau. Dans ce dernier cas, la phase aqueuse peut être la seule phase
- 35 liquide du milieu réactionnel (excepté les solutions des constituants (A) et (B)). Egalement dans ce cas, le milieu peut comprendre une phase organique liquide.

La concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution ; et la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

Le procédé selon l'invention est, d'une manière générale réalisé sous atmosphère inerte.

Dans une étape préliminaire, on peut mettre en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée inférieure à 15 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel, cette étape de précontact étant réalisée également sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 70°C.

Les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, peuvent également être introduits de façon séparée sans ordre préférentiel dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C, en particulier de 10 à 70°C.

On peut choisir le milieu de polymérisation (milieu organique) ou la phase organique d'un milieu de polymérisation comprenant une phase aqueuse liquide parmi:

- les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges, en particulier parmi l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le benzène, le toluène, l'orthoxylène, le paraxylène et tout mélange de ces composés ; et
- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les α -oléfinés, telles que le propylène, le butène, l'hexène ou le 4-méthyl pentène-1, les diènes non conjugués, tels que le 1,9-décadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,13-tétradécadiène, le biscyclo(2,2,1)-hepta-2,5-diène, et leurs mélanges.

Dans le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase aqueuse, au cours de la polymérisation, le milieu de polymérisation comprend ladite phase aqueuse liquide, une phase solide constituée par le polymère solide issu de la polymérisation, et comprend également, 5 suivant l'état physique de l'oléfine à polymériser, au moins une autre phase gazeuse et/ou une autre phase liquide. Si une oléfine à polymériser est liquide dans les conditions de température et de pression de la polymérisation, cette oléfine pourra faire partie d'une phase 10 organique liquide distincte de la phase aqueuse liquide. Une telle phase organique liquide peut également comprendre un solvant organique, tel que ceux indiqués ci-dessus, de ladite oléfine.

15 Les constituants de l'éventuelle phase organique liquide sont suffisamment insolubles dans l'eau pour que, compte tenu de sa quantité mise en jeu, la phase aqueuse contienne plus de 30 % d'eau.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend 20 deux phases liquides distinctes, celle-ci peuvent par exemple être en présence de façon que la phase différente de la phase aqueuse représente 1 à 50 % du volume de la phase aqueuse.

La phase aqueuse peut comprendre au moins 40 %, 25 voire au moins 50 %, voire au moins 60 %, voire au moins 70 %, voire au moins 80 % en poids d'eau.

La phase aqueuse peut comprendre sous forme solubilisée un composé organique pouvant être un alcool ou une cétone ou un diol tel qu'un glycol, par exemple 30 l'éthylène glycol, ou le propane diol ou le butane diol. Ce composé organique peut avoir pour fonction d'augmenter la solubilité de l'oléfine à polymériser dans la phase aqueuse.

Le milieu de polymérisation est de préférence agité. 35 L'agitation est de préférence suffisante pour répartir les différentes phases de façon uniforme dans le réacteur.

Au moins un agent dispersant peut être ajouté au milieu de polymérisation. Un tel agent dispersant peut en particulier être utilisé lorsque la milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, auquel cas il aide à la dispersion de ladite phase organique liquide sous forme de gouttelettes entourées par la phase aqueuse continue. Dans ce cas, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans la phase organique liquide, la polymérisation se déroule principalement dans les gouttelettes, ces dernières présentant généralement un diamètre moyen compris entre 100 μm et 3 millimètres.

L'agent dispersant peut être l'un de ceux connus pour avoir cette fonction, comme par exemple un alcool polyvinylique, la méthycellulose, une gélatine, le kaolin, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de magnésium, le phosphate tricalcite, ou une combinaison de plusieurs de ces agents dispersants.

L'agent dispersant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport d'eau utilisé et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé.

Au moins un agent émulsifiant peut être ajouté au milieu polymérisation. L'usage d'un tel agent émulsifiant est en particulier recommandé lorsque l'on souhaite que la polymérisation mène à un latex, c'est-à-dire à un ensemble de particules de polymère présentant un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 micromètre, lesdites particules étant dispersées dans la phase aqueuse. Lorsqu'un agent émulsifiant est utilisé, il n'est généralement pas nécessaire que le milieu de polymérisation contienne un agent dispersant.

A titre d'agent émulsifiant, on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'il soient anioniques, non-anioniques ou même cationiques. En particulier, on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les anioniques tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment le laurate de sodium, le stéarate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de

sodium, les sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcool gras, notamment le laurysulfate de sodium, les sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, les sels de sodium ou de potassium des acides alkylaryl-sulfoniques, notamment le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et les sels de sodium ou de potassium de mono-sulfonates de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que les produits de réaction entre l'oxyde d'éthylène et les alkylphénols. On peut bien entendu utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau, et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.

Dans un tel procédé comprenant un agent émulsifiant et une phase organique liquide, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique, la polymérisation se déroule dans les gouttelettes de phase organique liquide, lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 mm et 1000 mm, et dans les micelles lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de «polymérisation radicalaire en émulsion» sauf qu'il n'est pas radicalaire. Lorsque dans un tel procédé, on augmente la concentration en agent émulsifiant, on augmente l'importance relative de la polymérisation se déroulant dans les micelles et l'on favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Dans ce cas de la présence d'une phase organique liquide, lorsque la quantité d'agent émulsifiant est telle que toute la phase organique liquide est présente dans les micelles, le procédé est similaire au procédé dit de «polymérisation radicalaire en microémulsion» sauf que la polymérisation n'est pas radicalaire.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un agent émulsifiant, il est possible d'ajouter au milieu un co-tensio-actif comme on le fait pour les procédés de polymérisation en miniémulsion. Un tel co-tensio-actif présente généralement une solubilité dans l'eau inférieure à 1×10^{-3} mole par litre à 20°C. Un tel co-tensio-actif peut, par exemple, être l'hexadécane ou l'alcool cétylique. Il peut être présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau et de préférence le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2. La présence de ce co-tensio-actif permet, grâce également à un cisaillement suffisant du milieu, l'obtention de gouttelettes de phase organique liquide inférieures à 1 mm et favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Le cisaillement suffisant peut par exemple être obtenu par ultrasons ou par un homogénéisateur (comme un appareil du type ultraturax ou diax 600 de la société Heidolph). Une fois obtenue la taille caractéristique (<1 mm) des gouttelettes, l'agitation peut être poursuivie avec un cisaillement moins vigoureux, du type des cisaillements utilisés pour les procédés de polymérisation en suspension.

De préférence, la polymérisation est mise en œuvre en mini-émulsion.

Pour le cas où un solvant organique a été utilisé celui-ci peut, si cela est souhaité, être éliminé par évaporation.

Le procédé selon l'invention mène à des particules de polymère dont le diamètre peut aller de 10 nanomètres à 5 millimètres.

Pour le cas où la polymérisation comprend un agent émulsifiant, un latex est obtenu. A l'issue de la polymérisation réalisée en présence d'un agent émulsifiant, le latex contient éventuellement des particules ayant tendance à décanter et il peut être souhaité de procéder à une séparation, par exemple par filtration de façon à éliminer ces particules ne faisant pas partie du latex.

Les conditions de polymérisation, à savoir quantité des ingrédients dans le milieu de polymérisation et degré de conversion de monomère en polymère, peuvent être adaptées de façon que le latex présente un taux de solide
5 allant de 0,1 à 50% en poids.

L'oléfine destinée à être polymérisée est introduite sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, par exemple une agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute. L'oléfine peut être introduite sous
10 forme liquide ou gazeuse, suivant son état physique.

Les températures et pressions de polymérisation ont été indiquées ci-dessus.

Pour le cas où seul l'éthylène est polymérisé, un homopolyéthylène haute densité est obtenu. La polymérisation de l'éthylène avec au moins une autre oléfine que
15 l'éthylène mène à l'obtention d'un polymère de l'éthylène de plus faible densité que l'homopolyéthylène haute densité précédemment évoqué. Suivant la quantité et la nature du ou des comonomère(s) de l'éthylène, il est donc
20 possible d'obtenir un polymère de l'éthylène haute densité (polyéthylène haute densité), ou un polymère de l'éthylène moyenne densité (polyéthylène moyenne densité) voire, à fort taux de comonomère, un polymère de l'éthylène basse densité (polyéthylène basse densité).

25 Comme cela est d'usage pour les polymères de l'éthylène, on entend par «haute densité» le fait que la densité soit supérieure à 0,940, par moyenne densité le fait que la densité aille de 0,925 à 0,940 et par basse densité le fait que la densité soit inférieure à 0,925.

30 La polymérisation peut donc mener à un latex d'au moins une oléfine, c'est-à-dire à un polymère comprenant des unités polymérisées d'au moins une oléfine, le cas échéant avec d'autres unités de monomère polymérisé. En particulier, si au moins une oléfine est l'éthylène, un
35 latex d'un polymère de l'éthylène peut être obtenu.

Le procédé selon l'invention peut donc mener à un latex d'un polymère de l'éthylène haute densité ou à un

latex d'un polymère de l'éthylène moyenne densité, voire d'un polymère de l'éthylène basse densité.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère doit être pris dans son sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères copolymères, interpolymères et mélanges de polymères. Le terme polymérisation doit également être pris dans un sens général équivalent.

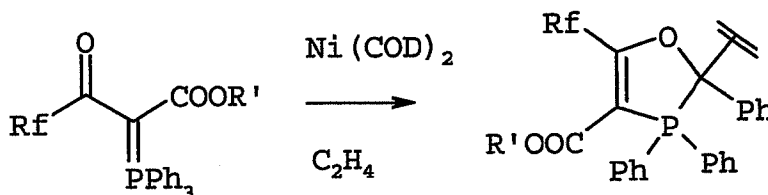
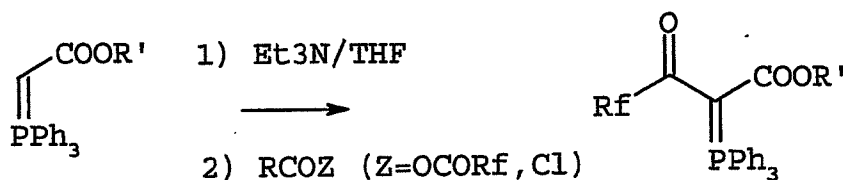
L'ensemble des oléfines comprend celui des alpha-oléfines. Comme oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le cyclopentène, le 1-hexène, le 3-méthyl-1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,4-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 1-octène, le 1-décène, et les oléfines cycliques comme le cyclohexène. L'ensemble des oléfines inclut également les composés de formule $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{G}$ dans laquelle n représente un nombre entier allant de 2 à 20, et G représente un radical pouvant être choisi dans la liste suivante :

OH, CHOHCH_2OH , OT, CF_3 , COOT, COOH, $\text{Si}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OT})_3$, T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. On mentionne en particulier les cas où au moins une oléfine est l'éthylène.

Le procédé selon l'invention peut être mené en discontinu (batch en anglais), en semi continu ou en continu.

Exemples.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, le schéma de synthèse est le suivant:



1

2

On prépare les composés suivants:

Composé	Rf	R'
1a	CF ₃	Et
1b	C ₃ F ₇	Et
1c	C ₆ F ₅	Et
1d	C ₆ F ₅	tert-Bu
1e	C ₆ F ₅	Bn
1f	CH ₃	Et
1g	C ₆ H ₅	Et

- 5 Exemples 1 à 4 : préparation des composés (ligands 1b à 1e)

Exemple 1

Synthèse de l'ester éthylique de l'acide 6,6,6,5,5,4,4-heptafluoropropyl-3-oxo-2-(triphenyl-phosphoranylidene)

- 10 hexanoïque.

Une suspension de bromure de carbéthoxyméthyl-triphenyl phosphonium (3,4 g, 7,9 mmoles) dans 25 ml de THF anhydre est refroidie dans un bain de glace et traitée avec de la triéthylamine (2,4 ml, 17,2 mmoles).

- 15 Après 15 minutes d'agitation, le mélange est traité par addition au goutte-à-goutte de chlorure de heptafluoro

butyryle (1,28 ml, 8,6 mmoles). On laisse la température remonter jusqu'à la température ambiante et on laisse reposer pendant encore une heure. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le précipité est lavé trois fois
5 avec du THF froid, et le filtrat est séché sous vide. La poudre obtenue est recristallisée dans du méthanol. Le rendement est de 63 %.

RMN ^1H (ppm, dans CDCl_3) : C_6H_5 7,4-7,8, 15H, m ; OCH_2 , 3,78, 2H, q ; CH_3 , 0,9, 2H, t ($3\text{JH-H} = 7 \text{ Hz}$). ^{13}C
10 (ppm, dans CDCl_3) 13,6, 60,3, 72,6 ($1\text{JC-P} = 115 \text{ Hz}$), 124 ($1\text{JC-P} = 100 \text{ Hz}$) , 129,9 ($2\text{JC-P} = 13 \text{ Hz}$) , 132,6 ($4\text{JC-P} = 3 \text{ Hz}$) , 133,4 ($3\text{JC-P} = 10 \text{ Hz}$) , 165,7 ($2\text{JC-P} = 13.5 \text{ Hz}$) , 175,2 ($2\text{JC-F} = 27 \text{ Hz}$, $2\text{JC-P} = 6 \text{ Hz}$).

RMN ^{19}F (ppm, dans CDCl_3) COCF_2 -124,9, s ; CF_2 -
15 113,7, q ($3\text{JF-F} = 1,5 \text{ Hz}$) ; CF_3 -80,7, t ($3\text{JF-F} = 1,5 \text{ Hz}$).

RMN ^{31}P (ppm, dans CDCl_3), 20, s.

IR (10% KBr granulé) : 3062, 2981, 1709, 1682, 1579,
1571, 1486, 1437, 1330, 1251, 1234, 1200, 1157, 1105,
20 968, 935, 757, 692, 556, 516 cm^{-1} .

Analyse élémentaire : C calculé : 57,36%, trouvé 57,61% ; H calculé : 3,70%, trouvé 3,87%.

Exemple 2

25 *Synthèse de l'ester éthylique de l'acide pentafluorobenzyl-3-oxo-2-(triphenylphosphoranylidène)propanoïque*

On procède comme dans l'Exemple 1, avec du bromure de (éthoxycarbonylméthyl) triphenyl phosphonium (0,8 g,
30 2,0 mmoles), de la triéthylamine (0,6 ml, 4,2 mmoles) et du chlorure de pentafluorobenzoyl (0,3 ml, 2,1 mmoles). Le rendement est de 52 %.

RMN ^1H (ppm, dans CDCl_3) C_6H_5 7,5-7,6 et 7,7-7,8, 15H, m ; OCH_2 , 3,65, 2H, q ; CH_3 , 0,58, 2H, t ($3\text{JH-H} = 7$
35 Hz). ^{13}C (ppm, dans CDCl_3) 13,5, 58,9, 74,2 ($1\text{JC-P} = 110 \text{ Hz}$), 124,7 ($1\text{JC-P} = 94 \text{ Hz}$), 128,8 ($2\text{JC-P} = 13 \text{ Hz}$), 132,4 ($4\text{JC-P} = 3 \text{ Hz}$), 133,5 ($3\text{JC-P} = 10 \text{ Hz}$) , 166,7 ($2\text{JC-P} = 13 \text{ Hz}$), 178,7 ($2\text{JC-P} = 7 \text{ Hz}$).

RMN 19F (ppm, dans CDCl₃) C₆F₅ -145,2, dd (3JF-F = 22 Hz, 4JF-F = 6,7 Hz), -157,8, t (3JF-F = 22 Hz), -163,7, td (3JF-F = 22 Hz, 4JF-F = 6,7 Hz).

RMN 31P (ppm, dans CDCl₃), 18,3, s. IR : 1661, 1562, 1517, 1496, 1437, 1369, 1341, 1293, 1244, 1103, 1087, 983, 940, 692, 542 cm⁻¹. Analyse élémentaire : C calculé: 64,21 %, trouvé : 64,49%. H calculé 3,72%, trouvé 3,84%.

10 Exemple 3

Synthèse de l'ester tert-butylique de l'acide pentafluorobenzyl-3-oxo-2-(triphénylphosphoranylidène) propa-noïque

On procède comme dans l'Exemple 1, avec du bromure de (tert-butoxycarbonylméthyl) triphénylphosphonium (1,65 g, 4,0 mmoles), triéthylamine (1,3 ml, 8,2 mmoles) et du chlorure de pentafluorobenzoyl (0,6 ml, 4 mmoles). Le rendement est de 62%.

RMN 1H (ppm, dans CDCl₃) C₆H₅ 7,4-7,9, 15H, m ; CH₃, 0,96, 9H, s., 13C (ppm, dans CDCl₃) 13,5, 58,9, 74,2 (1JC-P = 110 Hz), 124,7 (1JC-P = 94 Hz), 128,8 (2JC-P = 13 Hz), 132,4 (4JC-P = 3 Hz), 133,5 (3JC-P = 10 Hz), 166,7 (2JC-P = 13 Hz), 178,7 (2JC-P = 7 Hz), RMN 19F (ppm, in CDCl₃) C₆F₅ -145,2, dd (3JF-F = 22 Hz, 4JF-F = 7,4 Hz), -158,0, t (3JF-F = 22 Hz), -163,8, td (3JF-F = 22 Hz, 4JF-F = 7,4 Hz).

RMN 31P (ppm, in CDCl₃), 18,1, s.

IR : 1666, 1552, 1516, 1495, 1437, 1359, 1303, 1247, 1167, 1108, 988, 941, 692, 543, 521 cm⁻¹.

30 Analyse élémentaire : C calculé : 65,27 %, trouvé 65,28%. H calculé 4,24%, trouvé 4,31%.

Exemple 4

35 *Synthèse de l'ester benzylique de l'acide pentafluorobenzyl-3-oxo-2-(triphénylphosphoranylidène) propa-noïque*

On procède comme dans l'Exemple 1, avec du bromure de (benzyloxycarbonylméthyl)triphénylphosphonium (0,98 g,

2,0 mmoles), triéthylamine (0.58 ml, 4.2 mmoles) et du chlorure de pentafluorobenzoyl (0,3 ml, 2,1 mmoles). Le rendement est de 32 %.

RMN ^1H (ppm, dans CDCl_3) C_6H_5 , 20H, m ; CH_2 , 2H, s.
5 ^{13}C (ppm, in CDCl_3) 65,7, 74,4 (1JC-P = 112 Hz), 124,5 (1JC-P = 94 Hz), 128,0, 128,2, 128,5, 128,8 (2JC-P = 13 Hz), 132,4 (4JC-P = 3 Hz), 133,5 (3JC-P = 10 Hz), 135,6, 166,3 (2JC-P = 13 Hz), 178,7 (2JC-P = 7 Hz), RMN ^{19}F (ppm, in CDCl_3) C_6F_5 -145,7, dd (3JF-F = 23 Hz, 4JF-F = 7 Hz), -157,4, t (3JF-F = 23 Hz), -163,8, td (3JF-F = 23 Hz, 4JF-F = 7 Hz).
10

RMN ^{31}P (ppm, in CDCl_3), 18,6, s.

IR : 1648, 1554, 1519, 1487, 1440, 1341, 1288, 1274, 1066, 986, 754, 690, 545, $510,501\text{cm}^{-1}$. Analyse élémentaire : C calculé : 67,55 %, trouvé 67,32%. H calculé 3,67 %, trouvé 3,95 %.
15

Exemple 5

a) Préparation du catalyseur de polymérisation 1a

Dans un tube de Schlenk, on dissout 23,5 mg de
20 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ dans 8,5 ml de toluène. 4 ml de la solution obtenue sont ajoutés à 8,9 mg d'ester éthylique de l'acide trifluorométhyl-3-oxo-2-(triphenylphosphoranylidène) hexanoïque (1a) du commerce. On agite la solution pendant 15 minutes et on ajoute 0,6 ml de
25 cette solution à 400 ml de toluène dans un réacteur en verre.

b) Polymérisation

La solution obtenue précédemment est introduite dans
30 réacteur en acier inoxydable de 1 litre équipé d'une agitateur mécanique à induction magnétique, d'un thermocouple, d'un orifice d'échantillonnage et d'une enveloppe double et chauffé à 70°C .

De l'éthylène est immédiatement introduit sous une
35 pression de 3 bars. L'introduction d'éthylène est poursuivie sans interruption sous une pression de 3 bars à partir d'un réservoir de 1 litre sous haute pression. La chute de pression dans le réservoir est enregistrée,

de manière à évaluer l'activité et à mesurer la productivité. Le milieu réactionnel (400 ml environ) est ajouté à environ 600 ml de méthanol et on récupère ensuite par filtration environ 70 g de polymère.

- 5 Un autre essai de polymérisation a été réalisé avec une quantité plus importante de catalyseur 1a. Les caractéristiques de la polymérisation sont données dans le tableau 1.

10 Exemple 6

On prépare, comme décrit dans l'exemple 5, en a), des catalyseurs de polymérisation 1b à 1e, à partir des ligands des exemples 1 à 4, respectivement.

- 15 On prépare en outre, de la même manière, des catalyseurs de polymérisation 1f et 1g selon la demande de brevet français précitée n° 2 784 110, à partir d'ester éthylique de l'acide méthyl-3-oxo-2-(triphenylphosphoranylidène) hexanoïque et d'ester éthylique de l'acide benzyl-3-oxo-2-(triphenylphosphoranylidène) propanoïque, respectivement. Ces deux acides ont été
- 20 trouvés dans le commerce.

- On réalise ensuite les polymérisations n° 1 à 13, en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 5, en b). Les caractéristiques de ces polymérisations 1 à 13
- 25 sont données dans le tableau 1 ci-après.

Les polymérisations ont été, sauf indication contraire dans le tableau 1, effectuées avec le catalyseur dans 400 ml de toluène sous 3 bars d'éthylène et à 70°C.

TABLEAU 1							
Poly-mérisation n°	Catalyseur utilisé	Quantité de catalyseur utilisée (μmol)	Productivité (kg/g de Ni)	Activité (kg/g de Ni/h)	Mw ^c	Rapport Mw/Mn	Branches /1000 C
1	1a	2	272	>2000	2438	3,1	0,8
2 ^b	1a	3	102	970	2213	3,9	0,8
3	1b	4	154	1400			
4	1c	4,5	58	610			
5 ^b	1c	3	58	420	2137	3,2	0,6
6	1d	3	112	1180			
7 ^b	1d	3	126	500	1716	3,7	0,7
8	1e	3	100	1080			
9 ^b	1e	3	64	560	1754	3,4	0,7
10 ^d	1b	5	51	140			
11	1f	45	2	8			
12	1g	45	8	35			
13 ^e	1a	10	1	15	1500	2,0	

b : les réactions ont été effectuées dans 400 ml d'heptane

c : valeurs déterminées par chromatographie par perméation de gel par comparaison avec des étalons de polyéthylène

d : le solvant était un mélange toluène/eau 300 ml/100 ml

e : il s'agit d'une polymérisation du propylène et non de l'éthylène

10

Exemple 7 : polymérisations en émulsion et en mini-émulsion

a) Préparation du catalyseur de polymérisation 2a

Dans un tube de Schlenk, on dissout 33 mg de Ni(COD)₂ dans 10 ml de toluène. On ajoute à la solution 13,3 mg d'ester éthylique de l'acide trifluorométhyl-3-oxo-2-(triphenyl-phosphoranylidene) hexanoïque du commerce. On agite la solution pendant 15 minutes.

b) Polymérisation

On ajoute la solution obtenue précédemment à 300 ml d'eau contenant 5 g/l de lauryl sulfate de sodium (tensio-actif) dans un ballon en téflon.

5 Pour effectuer une polymérisation en mini-émulsion, de l'hexadécane (10 g /par litre d'eau) est ajouté au mélange biphasique obtenu et le mélange est émulsifié à l'aide d'un appareil à produire des ultrasons tel qu'un Branson 600 W pendant 2 minutes, sous agitation magnétique et sous argon. En variante, on peut effectuer une
10 homogénéisation pendant 10 minutes à l'aide d'un appareil appelé Ultraturrax.

Ensuite, le milieu réactionnel (dispersion fine dans le cas d'une mini-émulsion et mélange biphasique dans le
15 cas d'une émulsion) est introduit dans un réacteur en acier inoxydable de 1 litre, équipé d'un agitateur mécanique (magnétique), d'un thermocouple, d'un orifice d'échantillonnage, et d'une enveloppe double chauffée à 70°C.

20 De l'éthylène est immédiatement introduit sous une pression de 20 bars. L'introduction d'éthylène est poursuivie sans interruption sous une pression de 20 bars à partir d'un réservoir de 5,5 litres sous haute pression. La chute de pression dans le réservoir est
25 enregistrée, de manière à évaluer l'activité et à mesurer la productivité. Le milieu réactionnel (300 ml) est récupéré après avoir chassé l'éthylène restant suffisamment lentement pour éviter la flocculation d'un latex par sédimentation crémeuse. Le latex est filtré pour détermi-
30 ner la teneur en floc et le résidu de liquide est analysé par diffusion de la lumière dynamique (DLS) et gravimétrie.

Exemple 8

On prépare, comme décrit dans l'exemple 7, en a), des catalyseurs de polymérisation 2b à 2e, à partir des ligands des exemples 1 à 4, respectivement.

- 5 On prépare en outre, de la même manière, des catalyseurs de polymérisation 2f et 2g selon l'état de la technique, à partir d'ester éthylique de l'acide méthyl-3-oxo-2-(triphenyl-phosphoranylidene) hexanoïque et d'ester éthylique de l'acide benzyl-3-oxo-2-(triphenyl-phosphoranylidene) propanoïque, respectivement.

10 On réalise ensuite les polymérisations en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 7, en b), les polymérisations 14 à 19 étant réalisées en émulsion et les polymérisations 20 à 36 en mini-émulsion.

- 15 Les caractéristiques de ces polymérisations 14 à 26 sont données dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2						
Catalyseurs						
Polymérisation n°	N°	Quantité de toluène	Pression (bars)	Température en (°C)	Activité (kg/g de Ni/h)	Productivité ^h (kg/g de Ni)
14	2a	400	3	70	>2000	272
15	2a	32	25	65	23	-
16	2b	36	25	65	40	-
17	2c	12	20	75	70	-
18	2c	10	20	45	3	-
19	2d	24	5	65	5	-
20 ⁱ	2d	20	25	70	23	3
21	2e	10	25	70	40	7
22	2e	10	25	65	45	49
23	2b	20	25	65	83	46
24	2f	15	25	70	56	13
25 ^b	2g	3	25	65	6	6
26 ^e	2a	10	25	65	8	9

TABLEAU 2 (suite)						
Emulsion						
Polymérisation n°	Volume d'eau (ml)	Concentration en lauryl sulfate de sodium en g/l	Concentration en hexadécane en g/l par litre d'eau	Taille des particules (nm) ^c	Taux de solide ^d (% massique)	Floc (% massique)
14	-	-	-	-	-	-
15	500	2	-	-	0,35	-
16	500	20	-	-	1,98	-
17	500	5	-	850	0,95	98
18	500	5	-	-	0,52	-
19	500	5	-	-	0,50	-
20 ^f	500	5	12	606 ± 429 ^f	2,2	Nm ^g
21	500	5	8	242 ± 145	3,7	Nm ^g
22	800	5	10	242 ± 147	8,5	Nm ^g
23	500	5	10	208 ± 175	10,2	Nm ^g
24	500	3	6	366 ± 168	1,5	Nm ^g
25 ^b	300	1,5	3	410 ± 266	2,2	Nm ^g
26 ^e	300	1,5	3	467 ± 330	3,9	Nm ^g

b : le benzène est utilisé à la place du toluène

c : valeurs déterminées par diffusion de la lumière dynamique (DLS) après dilution

d : taux de solide déterminé par gravimétrie du latex après filtration

e : le catalyseur utilisé est 2b

f : émulsification faite avec un Ultraturax, à faible vitesse

g : non mesurable (moins de 3% de polymère)

h : productivité dans la phase aqueuse sans tenir compte du floc

Exemple 9

15 Dans cet exemple sont présentées, à titre comparatif, les productivités de catalyseurs de l'état de la technique avec celles des catalyseurs selon l'invention 1a à 1e et 2a à 2e.

Les données figurent dans le tableau suivant :

Catalyseurs (1)	Conditions de polymérisation	Productivité (kg polyéthylène/ g de Ni)
Cata1	Toluène P = 50 bars T = 70 C°	12,7
Cata2	Toluène P = 5.2 bars T = 66 C° (conditions optimales)	23,2
Cata3	Toluène P = 5.2 bars T = 60 C°	5,73
Cata4	Toluène P = 14 bars T = 50 C°	3,32
1a à 1e et 2a à 2e	Toluène P = 3 bars T = 70 C°	De 51 à 272

(1) : Cata1 est le catalyseur n°2a de l'article
5 intitulé « Coordination polymerization of ethylene in
water by Pd(II) and Ni(II) catalysts » de A .HELD, F. M.
BAUERS and S. MECKING, Chem. Comm., 2000, 301-302 ;

Cata2 est le catalyseur n° 6 de l'article inti-
tulé « Ethylene Homopolymerization with P,O-Chelated
10 Nickel Catalysts » de U. KLABUNDE, et al., Journal of
Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, Vol. 25,
1989-2003 (1987) ;

Cata3 est le catalyseur n°8 de l'article inti-
tulé « Ethylene Homopolymerization with P,O-Chelated
15 Nickel Catalysts » de U. KLABUNDE, et al., Journal of
Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, Vol. 25,
1989-2003 (1987) ;

Cata4 est le catalyseur n°2 du Tableau 1 (« Table 1 ») du brevet américain n° 4 529 554 précité.

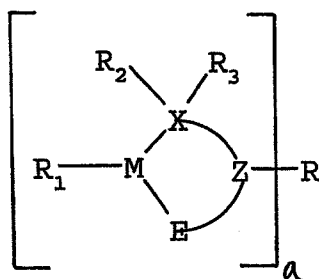
5

On constate donc que la productivité des catalyseurs selon l'invention est au moins deux fois supérieure à celle des catalyseurs de l'état de la technique.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur pour la polymérisation des oléfines, répondant à la formule suivante :

5



dans laquelle :

E est un atome d'oxygène ou de soufre ;

10 X est un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;

M est un atome de nickel, de palladium ou de platine comportant une valence non attribuée ;

a vaut 1 ou 2 ;

15 R₁, R₂, R₃, identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone), —C(O)OR' dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, —SO₃Y dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH₄[⊕], NR₄[⊕] dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ; et

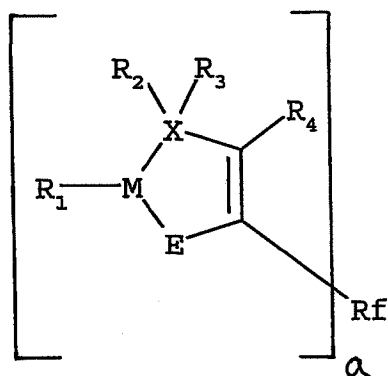
25 Z représente un radical hydrocarboné comportant de 2 à 3 atomes de carbone ;

R représente un radical hydrocarboné de valence a ; à condition que l'un au moins des radicaux Z et R portent au moins un substituant électro-attracteur.

30

2. Catalyseur pour la polymérisation des oléfines selon la revendication 1, répondant à la formule suivante :

5



dans laquelle :

10 E, X, M, a, R₁, R₂ et R₃ ont les mêmes définitions que dans la revendication 1 ;

R_f représente un radical hydrocarboné de valence a et portant ledit ou lesdits substituant(s) électro-attracteur(s); et

15 R₄ peut être choisi parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, ayant chacun généralement de 1 à 20 atomes de carbone, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes (avec de 1 à 20 atomes de carbone),
 20 —C(O)OR' dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, —SO₃Y dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH₄⁺, NR''₄⁺ dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15
 25 atomes de carbone.

3. Catalyseur selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le substituant électro-attracteur est choisi parmi les halogènes et les
 30 groupements —CN, NO₂, NH³⁺, C≡Cr, CH=CR'''₂, COR''', SO₂R''', NR'''₃⁺, SR'''₂⁺, SO₂Ar, R''' représentant un

groupement alkyle ayant de 1 à 20, et de préférence de 1 à 7 atomes de carbone et Ar représentant un groupement aryle, de préférence, un groupement phényle.

5 4. Catalyseur selon la revendication 3, caracté-
risé en ce que le substituant électro-attracteur est
choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore,
le brome, l'iode et le groupement nitro.

10 5. Catalyseur selon la revendication 4, caracté-
risé en ce que le substituant électro-attracteur est un
atome de fluor.

15 6. Catalyseur selon l'une des revendications 2 à
5, caractérisé en ce que Rf est un radical alkyle ou
aryle, ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

20 7. Catalyseur selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que M est un atome de
nickel.

25 8. Catalyseur selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que E est un atome
d'oxygène.

30 9. Catalyseur selon l'une des revendications précé-
dentes, caractérisé en ce que X est un atome de
phosphore.

35 10. Catalyseur selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que les radicaux R₁, R₂,
R₃, sont choisis parmi les groupes aryle, en particulier
phényle.

11. Catalyseur selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le radical R₄, est un
groupe —C(O)OR' dans lequel R' représente un radical

hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 7 atomes de carbone.

12. Catalyseur selon la revendication 11, caracté-
5 risé en ce que R' est un groupement éthyle, ter-butyle ou
benzyle, Rf est alors un pentafluorophényle ; ou R' est
un groupement éthyle et Rf est un groupement trifluoro-
méthyle ; ou R' est un groupement éthyle et Rf est un
groupement heptafluoropropyle.

10

13. Catalyseur selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un
complexe bimétallique.

15

14. Procédé de polymérisation d'au moins une
oléfine comprenant la mise en contact de la ou desdites
oléfine(s) avec un catalyseur selon l'une des revendica-
tions précédentes.

20

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel
l'oléfine est non-cyclique.

25

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel
l'oléfine est l'éthylène ou le propylène.

30

17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16,
dans lequel le milieu de polymérisation comprend une
phase aqueuse liquide.

35

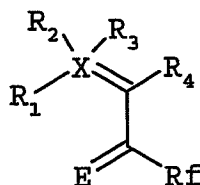
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé
en ce que le milieu comprend plus de 30% en eau.

19. Procédé selon l'une des revendication 14 à 18,
caractérisé en ce que:

35

- dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le

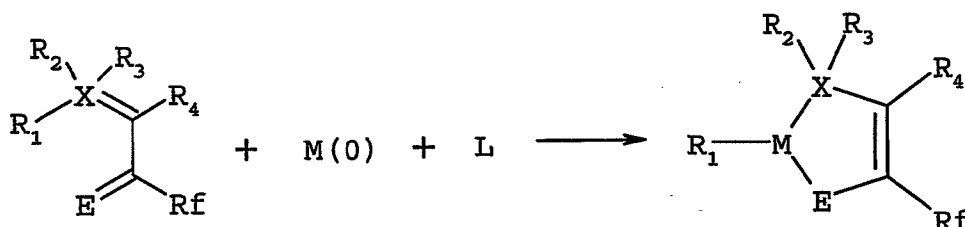
milieu réactionnel, le constituant (A) répondant à la formule II ci-dessous tandis que le constituant (B) est un dérivé métallique M(0);



où E, X, M, Rf et R₁, R₂, R₃, et R₄, ont les significations selon l'une des revendications 1 à 13;

- dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 25 et 250°C, et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars, de préférence de 1 à 100 bars.

20. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction suivante, où L est un ligand:



où E, X, M, Rf et R₁, R₂, R₃, et R₄, ont les significations selon l'une des revendications 1 à 13.

21.- Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que L est une oléfine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/FR 01/02881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/26 C08F4/80 C08F10/00 C07F15/04 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 293 727 A (BEACH DAVID L ET AL) 6 October 1981 (1981-10-06) cited in the application	1-4, 6-10, 14-16, 19,20
Y	claim 1 column 9, line 15 -column 10, line 24 column 11; example 35; table II	11,13, 17,18
Y	FR 2 784 110 A (ATOCHM ELF SA) 7 April 2000 (2000-04-07) claims 1,4 page 15, line 1 - line 14 example 2	11,13, 17,18
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2001

Date of mailing of the international search report

03/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/FR 01/02881

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KLABUNDE, U. ET AL: "Reaction of nickel polymerization catalysts with carbon monoxide" J. ORGANOMET. CHEM. (1987), 334(1-2), 141-56, XP001002462 cited in the application page 142, paragraph 2</p>	1,2
X	<p>WO 98 56837 A (GOODRICH CO B F) 17 December 1998 (1998-12-17) claims 6,19,27 page 20, line 1 - line 15 page 24, line 4</p>	1-4,7-9
Y	<p>page 24, line 14 -page 25, line 5</p>	5,6,10, 14-16, 19-21
Y	<p>JACOBSON S ET AL: "NUCLEOPHILIC ATTACK ON CO-ORDINATED PHOSPHINOACETYLENES: PRODUCTS FROM THE HYDROLYSIS OF CIS-PDC12(PH2PC CCF3) AND THE X-RAY STRUCTURE OF A 1-DIPHENYLPHOSPHINO-3,3,3-TRIFLUOROPROPEN-2-OLATO COMPLEX" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS,CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH,GB, no. 7, 1974, pages 668-669, XP001002443 ISSN: 0022-4936 the whole document</p>	5,6,10, 14-16, 19-21
X	<p>MUELLER, ULRICH ET AL: "Ph2PCH2C(CF3)2O!NiH(PCy3) (Cy = cyclohexyl): proof of a nickel hydride mechanism of ethene oligomerization" ANGEW. CHEM. (1989), 101(8), 1066-7, XP001006327 page 1066, column 1, paragraph 3 * schéma 1 *</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 01/02881

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4293727	A	06-10-1981	CA 1161460 A1 EP 0046329 A1 ES 503079 D0 ES 8300798 A1 JP 57054128 A US 4301318 A	31-01-1984 24-02-1982 01-11-1982 01-02-1983 31-03-1982 17-11-1981
FR 2784110	A	07-04-2000	FR 2784110 A1 AU 5989399 A EP 1123318 A1 WO 0020464 A1	07-04-2000 26-04-2000 16-08-2001 13-04-2000
WO 9856837	A	17-12-1998	US 5929181 A AU 8058998 A EP 0988330 A1 WO 9856837 A1 US 6197984 B1	27-07-1999 30-12-1998 29-03-2000 17-12-1998 06-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De e Internationale No
PCT/FR 01/02881

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F4/26 C08F4/80 C08F10/00 C07F15/04 C07F15/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 293 727 A (BEACH DAVID L ET AL) 6 octobre 1981 (1981-10-06) cité dans la demande	1-4, 6-10, 14-16, 19,20
Y	revendication I; colonne 9, ligne 15 -colonne 10, ligne 24 colonne 11; exemple 35; tableau II	11,13, 17,18
Y	FR 2 784 110 A (ATOCHEM ELF SA) 7 avril 2000 (2000-04-07) revendications 1,4 page 15, ligne 1 - ligne 14 exemple 2	11,13, 17,18
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fischer, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>KLABUNDE, U. ET AL: "Reaction of nickel polymerization catalysts with carbon monoxide" J. ORGANOMET. CHEM. (1987), 334(1-2), 141-56, XP001002462 cité dans la demande page 142, alinéa 2</p>	1,2
X	<p>WO 98 56837 A (GOODRICH CO B F) 17 décembre 1998 (1998-12-17) revendications 6,19,27 page 20, ligne 1 - ligne 15</p>	1-4,7-9
Y	<p>page 24, ligne 4</p>	5,6,10, 14-16, 19-21
	<p>page 24, ligne 14 -page 25, ligne 5</p>	
Y	<p>JACOBSON S ET AL: "NUCLEOPHILIC ATTACK ON CO-ORDINATED PHOSPHINOACETYLENES: PRODUCTS FROM THE HYDROLYSIS OF CIS-PDC12(PH2PC CCF3) AND THE X-RAY STRUCTURE OF A 1-DIPHENYLPHOSPHINO-3,3,3-TRIFLUOROPROPEN-2-OLATO COMPLEX" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS,CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH,GB, no. 7, 1974, pages 668-669, XP001002443 ISSN: 0022-4936 le document en entier</p>	5,6,10, 14-16, 19-21
X	<p>MUELLER, ULRICH ET AL: "Ph2PCH2C(CF3)2O!NiH(PCy3) (Cy = cyclohexyl): proof of a nickel hydride mechanism of ethene oligomerization" ANGEW. CHEM. (1989), 101(8), 1066-7, XP001006327 page 1066, colonne 1, alinéa 3 * schéma 1 *</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De e Internationale No

PCT/FR 01/02881

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4293727	A	06-10-1981	CA 1161460 A1	31-01-1984
			EP 0046329 A1	24-02-1982
			ES 503079 D0	01-11-1982
			ES 8300798 A1	01-02-1983
			JP 57054128 A	31-03-1982
			US 4301318 A	17-11-1981
FR 2784110	A	07-04-2000	FR 2784110 A1	07-04-2000
			AU 5989399 A	26-04-2000
			EP 1123318 A1	16-08-2001
			WO 0020464 A1	13-04-2000
WO 9856837	A	17-12-1998	US 5929181 A	27-07-1999
			AU 8058998 A	30-12-1998
			EP 0988330 A1	29-03-2000
			WO 9856837 A1	17-12-1998
			US 6197984 B1	06-03-2001